

EP0000752A2

New useful  $\alpha$ -azolyl sulfides and their salts and metal complexes, which have a good fungicidal effect and a method to combat fungi, which contain these compounds...

(10)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 000 752**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100538.4

(61)

Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 D 249/08**, **C 07 D 233/60**  
**C 07 D 231/12**, **C 07 D 257/04**  
**A 01 N 9/22**

(22)

Anmeldetag: 28.07.78

(30)

Priorität: 06.08.77 DE 2735314

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.02.79 Patentblatt 79/4

(72)

Erfinder: **Sauter, Hubert, Dr.**  
**Goethestrasse 23**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB LU NL SE**

(72)

Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.**  
**Berliner Platz 7**  
**D-6703 Limburgerhof(DE)**

(72)

Erfinder: **Zeeh, Bernd, Dr.**  
**Thorwaldenstrasse 5**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72)

Erfinder: **Rentze, Costin, Dr.**  
**Neuenheimer Landstrasse 72**  
**D-6900 Heidelberg(DE)**

(84)

**Alpha-azolysulfide, -sulfoxide und -sulfone, deren Salze und Metallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Fungizide.**

(87)

**Neue wertvolle  $\alpha$ -Azolysulfide und deren Salze und Metallkomplexe, die eine gute fungizide Wirkung haben sowie Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, die diese Verbindungen enthal**

**EP 0 000 752 A2**

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032728

$\alpha$ -Azolylsulfide und deren Derivate

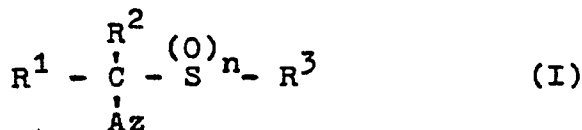
Die vorliegende Erfindung betrifft neue wertvolle  
 $\alpha$ -Azolylsulfide und deren Derivate,  $\alpha$ -Azolyl-sulfoxide  
5 und  $\alpha$ -Azolyl-sulfone sowie deren Salze und Metallkomplexe,  
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als  
Fungizide.

Es ist bekannt, daß Imidazol-Derivate, zum Beispiel das  
10 1-[2,4-Dichlorphenyl- $\beta$ -allyläthyläther]-imidazol (DT-OS  
20 63 857) eine gute fungizide Wirksamkeit zeigt. Die  
Wirkung ist bei niedrigen Aufwandmengen und Anwendungs-  
konzentrationen nicht immer befriedigend. Darüber  
hinaus ist die fungitoxische Wirkung oft mit einer  
15 hohen Phytotoxizität verbunden, so daß in den für die  
Bekämpfung von Rostpilzen notwendigen Konzentrationen  
auch die Kulturpflanzen geschädigt werden. Aus diesen  
Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmit-  
tel zur Bekämpfung von Pilzen nicht immer und nicht bei  
20 allen Pflanzenarten geeignet.

Es wurde gefunden, daß die neuen  $\alpha$ -Azolylsulfide und  
deren Derivate der Formel

25

Sws/St



in der

5  $\text{R}^1$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl

$\text{R}^2$  Wasserstoff oder Alkyl

$\text{R}^3$  Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl

10 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl und

15 n 0, 1 oder 2 bedeuten und deren Salze und Metallkomplexe gut wirksam gegen Schadpilze, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten sind.

$\text{R}^1$  bedeutete beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl(3), Methoxycarbonyl, Phenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Bromphenyl, 20 4-Cyanphenyl, 2-Methylphenyl, 4-t-Butylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, -Naphthyl.

25  $\text{R}^2$  bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Methyl, n-Propyl.

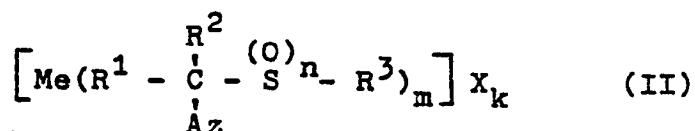
$\text{R}^3$  bedeutete beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Allyl, Propargyl, Phenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Tolyl, 4-Chlorphenyl, 30 3,4-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3,6-Trichlorphenyl, Benzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Brombenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 2,3,6-Trichlorbenzyl, 2-Phenylethyl.

Salze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate oder Dodecylbenzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions beliebig ist.

5

Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel

10



in der

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , Az und n die oben angegebene Bedeutung haben und Me ein Metall, z.B. Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel bedeutet

15

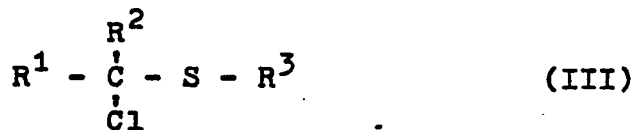
X das Anion einer anorganischen Säure bedeutete, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure

m und k 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

20

Weiterhin wurde gefunden, daß man  $\alpha$ -Azolylsulfide der Formel I (mit  $n = 0$ ) erhält, wenn man  $\alpha$ -Chlorsulfide der Formel

25



in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit den Azolen H-Az, in denen Az die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt. Durch Oxidation der so erhaltenen  $\alpha$ -Azolylsulfide der Formel I ( $n = 0$ ) erhält man die  $\alpha$ -Azolylsulfoxide der Formel I ( $n = 1$ ) und die  $\alpha$ -Azolylsulfone der Formel I ( $n = 2$ ).

35

Zur Herstellung der  $\alpha$ -Azolylsulfide der Formel I ( $n = 0$ ) ist es zweckmäßig, die  $\alpha$ -Chlorsulfide der Formel III ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit etwa 0,5 bis 2 Äquivalenten eines Alkalisalzes des jeweiligen Azols oder mit etwa 0,5 bis 4 Äquivalenten des jeweiligen Azols, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 4 Äquivalenten einer Base bei Temperaturen von etwa 0 bis 200°C, vorzugsweise +20°C bis +160°C in homogener oder inhomogener Phase umzusetzen.

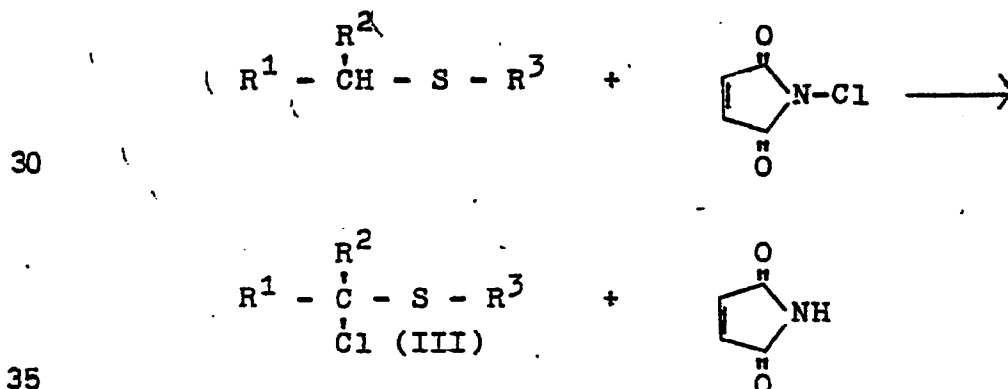
10

Als Verdünnungsmittel können z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Chloroform, Methylenchlorid oder Toluol verwendet werden.

Als Basen können z.B. organische Amine wie Triäthylamin, Pyridin oder anorganische Verbindungen, z.B. Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid verwendet werden.

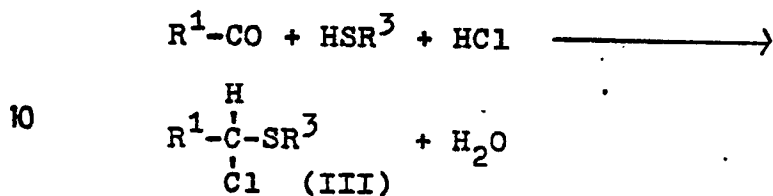
Die als Ausgangsstoffe verwendeten  $\alpha$ -Chlorsulfide III sind z.T. aus der Literatur bekannt oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, z.B.

a) durch Chlorierung von Sulfiden mit N-Chlorsuccinimid (siehe z.B., B.L. Tuleen und T.B. Stephens, J. Org. Chem. 34, 31 (1969)) nach dem Schema



oder

- b) durch Umsetzung von Aldehyden mit Thiolen in Gegenwart von Chlorwasserstoff (siehe z.B. H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949)) nach dem Schema



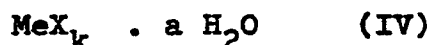
Zur Herstellung der  $\alpha$ -Azolylsulfoxide der Formel I ( $n = 1$ ) setzt man die  $\alpha$ -Azolylsulfide gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit etwa einem Äquivalent eines geeigneten Oxidationsmittels bei Temperaturen zwischen etwa  $-30$  und  $+100^\circ\text{C}$  um. Die  $\alpha$ -Azolylsulfone (Formel I,  $n = 2$ ) erhält man in ähnlicher Weise bei der Oxidation der  $\alpha$ -Azolylsulfide (I,  $n = 0$ ) mit mindestens zwei Äquivalenten eines geeigneten Oxidationsmittels oder bei der Oxidation der  $\alpha$ -Azolylsulfoxide (I,  $n = 1$ ) mit mindestens einem Äquivalent eines Oxidationsmittels.

Als Oxidationsmittel können beispielsweise Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid oder Percarbonsäuren wie Peressigsäure, Perbenzoesäure oder 3-Chlorperbenzoesäure verwendet werden. Als Verdünnungsmittel können z.B. Wasser, Essigsäure, Methanol, Aceton, Chloroform oder Methylenchlorid verwendet werden. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Sulfoxide (I,  $n = 1$ ) ist die Umsetzung der Sulfide (I,  $n = 0$ ) mit einem Äquivalent 3-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid bei  $0$  bis  $25^\circ\text{C}$ . Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Sulfone ist die Umsetzung der Sulfide (I,  $n = 0$ ) mit zwei Äquivalenten 3-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid bei  $15$  bis  $41^\circ\text{C}$ .

Die Verbindungen der Formel I ( $n = 0, 1, 2$ ) sind in vielen organischen Lösungsmitteln, z.B. in Essigester, Aceton, Äthanol, Methylenchlorid, Chloroform, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon leicht lösliche Substanzen. Die  $\alpha$ -Azolylsulfide ( $I = 0$ ) sind darüber hinaus auch in Toluol gut löslich.

Sie lassen sich mit Säuren in ihre Salze, z.B. Hydrochloride, Sulfate, Nitrate, Oxalate, Formiate, Acetate oder Dodecylbenzylsulfonate überführen.

Ferner wurde gefunden, daß man die Metall-Komplexe der Formel II erhält, wenn man  $\alpha$ -Azolylsulfide bzw. deren Derivate der Formel I mit Metallsalzen der Formel



in welcher

Me, X und k die oben angegebene Bedeutung haben und a 0, 1, 2, 3 und 4 bedeutet, in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt. Hier steht Me vorzugsweise für Metalle der I., II. und IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie für Metalle der II. und IV. Hauptgruppe, insbesondere für Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel.

Die Metallsalze der Formel IV sind allgemein bekannte, leicht zugängliche Verbindungen.

Für die Herstellung der Metall-Komplexe der Formel II kommen alle mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan. Dabei arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 35°C.



Die Sulfide (I, n = 0) und Sulfone (I, n = 2) enthalten jeweils ein Asymmetrisches Kohlenstoffatom und fallen demgemäß als Enantiomergemische an, die in die optisch aktiven Verbindungen getrennt werden können. Im Falle der Sulfoxide I (n = 1) treten durch das dem Asymmetrischen Kohlenstoff benachbarte Asymmetrische Schwefelatom Diastereomergemische auf, die in üblicher Weise, z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in die einzelnen Komponenten getrennt werden können. Für die Anwendung als Fungizide oder als Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums ist jedoch eine Trennung der Enantiomeren oder Diastereomeren normalerweise nicht erforderlich.

#### Beispiel 1

tert.-Butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 65).

Zur Lösung von 22,1 g 1,2,4-Triazol in 500 ml wasserfreiem Aceton gibt man 60,5 g tert.-Butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-chlormethyl]-sulfid. Nach Zugabe von 44,2 g feingepulvertem Kaliumcarbonat erhitzt man die Mischung unter Rühren sieben Stunden am Rückfluß. Danach filtriert man die unlöslichen Bestandteile ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und versetzt den Rückstand mit 300 ml Wasser. Man extrahiert die wäßrige Phase 3 mal mit je 200 ml Methylenchlorid, wäscht die vereinigten Extrakte mit 200 ml Wasser, trocknet sie und engt im Vakuum ein. Nach Zugabe von 100 ml Diisopropyläther gewinnt man aus dem Rückstand 35,6 g (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 95 bis 97°C.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\sigma$  = 1,3 (s, 9H), 6,95 (s, 1H), 7,0-7,4 (m. 3H, ABX), 8,0 (s, 1H), 8,8 ppm (s, 1H).

Beispiel 2

Bis-(tert.-butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid)-kupfer-(II)-chlorid

- 5 Zur Lösung von 9,5 g tert.-Butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid in 100 ml Äthanol tropft man 15 ml einer molaren Äthanolischen Lösung von Kupfer-(II)-chlorid-dihydrat. Aus dieser tiefblauen Lösung isoliert man nach zweitägigem Stehen bei 0°C 9,8 g blaue
- 10 Kristalle, die mit Äthanol und Äther gewaschen werden. Schmp. 130°C.

Beispiel 3

- 15 1-Pentyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-pentyl-(1)]-sulfid (Verbindung Nr. 75)

- Zur Suspension von 13,0 g Natriumhydrid in 100 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren eine Lösung von 43,5 g Triazol in 200 ml Dimethylformamid. Nach Beendigung
- 20 der Wasserstoffentwicklung tropft man zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Mischung 97,0 g 1-Pentyl-[1-chlorpentyl-(1)]-sulfid hinzu, wobei sich das Gemisch erwärmt. Anschließend rührt man noch acht Stunden bei 80°C. Die Reaktionsmischung wird sodann im Vakuum eingeeengt, mit 500 ml
- 25 Wasser versetzt und 5 mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten und eingeeengten Extrakte chromatographiert man an Kieselgel (5 x 70 cm) zunächst unter Verwendung von Methylenchlorid als Laufmittel. Nach Durchlauf der ersten bräunlichen Zone werden steigende Mengen Aceton zugesetzt
- 30 (bis 10% Aceton). Als zweite Zone isoliert man so 15,0 g Produkt, als Blaugelbes Öl. IR (Film): 2955, 2925, 2860, 1496, 1460, 1271, 1190, 1133, 1008, 677 cm<sup>-1</sup>.

- <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,9 ("tr", 6H), 1,3 (m, 8H),
- 35 1,5 (m, 2H), 2,1 (m, 2H), 2,4 (m, 2H), 5,4 (tr, 1H), 8,0 (s, 1H), 8,4 ppm (s, 1H).

Beispiel 4

1-Pentyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-pentyl-(1)]-sulfon (Verbindung Nr. 71)

- 5 Zur Lösung von 10,0 g 85-prozentiger 3-Chlorperbenzoesäure in 140 ml Methylchlorid tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 6,0 g 1-Pentyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-pentyl-(1)]-sulfid. Nach Abklingen der anfänglichen Erwärmung rührt man noch 2 Tage bei 25°C. Die Mischung wird  
10 dann mit Natriumcarbonatlösung, Natriumsulfitlösung und Wasser gewaschen und die organische Phase getrocknet. Nach dem Einengen bleibt ein hellgelbes Öl, aus dem beim Anreiben mit Diisopropyläther 3,5 g farblose Kristalle vom Schmp. 69 bis 71°C gewonnen werden.

15

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 0,9 (m, 6H), 1,4 (m, 8H), 1,8 (m, 2H), 2,5 (m, 2H), 2,8 ("dd", 2H), 5,4 (dd, 1H), 8,1 (s, 1H), 9,5 ppm (s, 1H).

20 Beispiel 5

tert.-Butyl-[2-methylphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid. (Verbindung Nr. 89)

- Zur Lösung von 5,6 g Imidazol in 300 ml Aceton tropft man  
25 unter Rühren 82 g tert.-Butyl-[(2-methylphenyl)-chlormethyl]-sulfid. Nach Zugabe von 88 g feingepulvertem Kaliumcarbonat erhitzt man 5 Stunden am Rückfluß. Danach wird von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der mit 300 ml Wasser versetzte Rückstand wird mit  
30 3 x 200 ml Methylchlorid extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen bleiben nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Einengen 69 g eines bräunlichen Öls zurück, die in 1 l Diisopropyläther gelöst werden. Durch tropfenweise Zugabe von 90 ml einer 2,85-molaren Lösung von Chlorwasserstoff in Diisopropyläther unter Rühren fallen aus dieser  
35

Lösung blaßgelbe Kristalle des Hydrochlorids, die aus Aceton umkristallisiert werden, an. Man erhält so 51 g farbloses tert.-Butyl-[(2-methylphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfidhydrochlorid vom Schmp. 168 bis 170°C (Verbindung Nr. 110).

Nach Übergießen des Hydrochlorids mit einer wäßrigen Lösung von 25 g Natriumhydrogencarbonat extrahiert man die freie Base mit 3 x 200 ml Äther. Nach dem Trocknen und Einengen fällt sie als blaßgelbes Öl (27 g) an, das allmählich durchkristallisiert (Fp. 93-95°).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,3 (s, 9H), 2,4 (s, 3H), 6,25 (s, 1H), 6,7-7,1 (m, 6H), 7,65 ppm (dd, 1H).

#### Beispiel 6

4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-imidazolyl-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 7)

Die Mischung von 60,7 g 4-Chlorphenyl-(chlormethyl-(4'-chlorphenyl))-sulfid, 27,2 g Imidazol und 55,4 g Kaliumcarbonat in 400 ml Aceton wird unter Rühren 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird filtriert, das Filtrat zur Trockene eingeengt und mit 500 ml Wasser versetzt. Man extrahiert diese Mischung 3 mal mit je 200 ml Methylenchlorid. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Aus der im Vakuum zur Trockene eingeengten Lösung werden nach Anreiben mit Diisopropyläther 26 g (38 %) farblose Kristalle vom Schmp. 88°C isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6,3 (s, 1H, 6,9-7,4 (m, 10H), 7,5 (br. s, 1H).

Beispiel 7

tert.-Butyl-[(2,6-dichlorphenyl)-pyrazolylmethyl]-sulfid  
(Verbindung Nr. 53)

5

Zur Lösung von 193 g tert.-Butyl-(chlormethyl-(2,6-dichlor-  
phenyl))-sulfid und 44 g Pyrazol in 1 l Toluol tropft man  
66 g Triäthylamin und erhitzt nach Abklingen der schwach  
exothermen Reaktion noch 1 Stunde am Rückfluß. Man fil-  
10 triert vom Ungelösten ab, engt das Filtrat ein und versetzt  
den Rückstand mit 500 ml Wasser. Nach Extraktion mit 3 mal  
200 ml Methylenchlorid erhält man beim Einengen der verei-  
nigten Extrakte einen festen Rückstand, der nach dem Wa-  
schen mit Diisopropyläther 117 g (57 %) farblose Kristalle  
15 vom Schmp. 97-98°C ergibt.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,4 ppm (s, 9H), 6,2 ("tr.",  
1H), 7,0-7,3 (m, 3H), 7,4 ("d", 1H), 8,2 ("d", 2H).

20 Beispiel 8

2,4-Dichlorbenzyl-(1,2,4-triazolylmethyl)-sulfid  
(Verbindung Nr. 78)

25 Eine Mischung von 60,4 g Chlormethyl-(2,4-dichlor-  
benzyl)-sulfid, 35 g 1,2,4-Triazol und 69 g gepulvertem  
Kaliumcarbonat in 300 ml wasserfreiem Aceton wird 10 Stun-  
den unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach filtriert man  
die unlöslichen Bestandteile ab, engt das Filtrat im Vakuum  
30 zur Trockene ein und versetzt den Rückstand mit 300 ml Was-  
ser. Dann wird 3 mal mit je 200 ml Methylenchlorid extra-  
hiert, die vereinigten Extrakte getrocknet und im Vakuum  
eingengt. Aus dem zurückbleibenden braunen Öl werden durch  
Kristallisation aus Diisopropyläther/Methanol bei -60°C  
35 39,8 g (58 %) farblose Kristalle vom Schmp. 68-70°C  
gewonnen.

$^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,8 (s, 2H), 5,0 (s, 2H), 7,0-7,5 (m, 3H), 7,9 (s, 1H), 8,2 (s, 1H).

### Beispiel 9

5

2,4-Dichlorbenzyl-(2',4'-dichlorphenyl-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-sulfid (Verbindung Nr. 61) und 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl-(1,2,4-triazol-4-yl)-methyl)-sulfid (Verbindung Nr. 64)

10

Eine Mischung von 200 g 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl)-chlormethyl]-sulfid, 145 g 1,2,4-Triazol und 138 g gepulvertem Kaliumcarbonat in 2 l wasserfreiem Aceton wird unter kräftigem Rühren 9 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach werden die festen Bestandteile durch Filtration entfernt, das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingeeengt und der ölige Rückstand nach Zusatz von 500 ml Wasser fünfmal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Beim Anreiben des Rückstandes mit Diisopropyläther erhält man 157 g farblose Kristalle, die die isomeren Triazolylverbindungen im Verhältnis 8:2 enthalten.

15

20

Dieses Gemisch wird mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Aus den vereinigten Hexanlösungen erhält man beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum 122 g (65 %), 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 120-125°C.

30

$^1\text{H}$ -NMR (220 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,9 ppm (breites s, 2H), 6,65 (s, 1H), 7,0-7,5 (m, 6H), 8,0 (s, 1H), 8,6 (s, 1H).

35

Der farblose, unlösliche Rückstand der Hexanextraktionen besteht aus 27 g (12 %) 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl)-(1,2,4-triazol-4-yl)-methyl]-sulfid vom Schmp. 132-133°C.

5

$^1\text{H-NMR}$  (220 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,9 ppm (s, 2H), 6,5 (s, 1H), 7,0-7,5 (m, 6H), 8,45 (s, 2H).

#### Beispiel 10

10

tert.-Butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 30)

15

Zu einer Lösung von 78 g tert.-Butyl-[(4-chlorphenyl)-chloromethyl]-sulfid in 175 ml trockenem Dimethylformamid (DMF) tropft man unter Rühren 350 ml einer molaren Lösung 1,2,4-Triazolylsodium in DMF (hergestellt aus 0,35 Mol Natriumhydrid und 0,35 Mol 1,2,4-Triazol in 350 ml DMF). Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion rührt man noch 4 Stunden bei 80°C nach. Der Ansatz wird in 1 l Wasser gegossen und mit 3 mal 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bildet beim Verreiben mit 150 ml Diisopropyläther 40,0 g (46 %) farblose Kristalle vom Schmp. 95°C.

20

25

30

$^1\text{H NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,3 ppm (s, 9H), 6,6 (s, 1H), 7,2 (AA'BB', 4H), 8,0 (s, 1H), 8,7 (s, 1H).

#### Beispiel 11

tert.-Butyl-((4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl)-sulf-oxid (Verbindung Nr. 31)

35

Zur Lösung von 9,7 g tert.-Butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulfid in 20 ml Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 7,1 g 85-prozentiger 3-Chlorperbenzoesäure in 70 ml Methylenchlorid. Man rührt noch 2 Stunden bei 0°C nachk bis laut Dünnschichtchromatogramm (SiO<sub>2</sub>, Methylenchlorid/Aceton 7:3) kein Sulfid (R<sub>F</sub> = 0,57) mehr vorhanden ist und nur noch die beiden diastereomeren Sulfoxide erkennbar sind (R<sub>F</sub> = 0,38 und 0,20). Die Lösung wird sodann bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser wird diese getrocknet, eingengt und der feste Rückstand mit wenig Äther gewaschen. Man erhält 7,0 g (67 %) farblose Kristalle vom Schmp. 125-128°C.

<sup>1</sup>H-NMR (220 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,10 und 1,15 (zwei s, zus. 9H), 6,18 und 6,24 (zwei s, zus. 1H), 7,3-7,7 (m, 4H), 8,01 und 8,07 (zwei s, zus. 1H), 8,41 und 8,51 (zwei s, zus. 1H).

20

### Beispiel 12

tert.-Butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulfon  
Verbindung Nr. 32)

25

Zur Lösung von 10,7 g tert.-Butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulfoxid in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei 20°C eine Lösung von 7,3 g 85-prozentiger 3-Chlorperbenzoesäure in 100 ml Methylenchlorid zu. Nach dem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie (DC) wird das weniger polare Sulfoxid schneller oxidiert; erst durch längeres Nachrühren bei Raumtemperatur wird auch das stärker polare Sulfoxid oxidiert. Nach 18 Stunden ist nach DC (SiO<sub>2</sub>, Methylenchlorid/Aceton 7:3) die Umsetzung beendet. Das Sulfon

35



( $R_F = 0,46$ ) wird durch Waschen der Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, Trocknen und Einengen der organischen Phase isoliert. Nach dem Waschen des Rückstandes der organischen Phase isoliert. Nach dem Waschen des Rückstandes mit Diisopropyläther erhält man 8,7 g (77 %) farblose Kristalle vom Schmp.  $150^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (220 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,3$  ppm (s, 9H), 6,75 (s, 1H), 7,5 (AA'BB', 4H), 8,03 (s, 1H), 8,84 (s, 1H).

### Beispiel 13





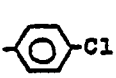



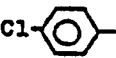





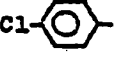




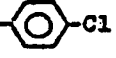


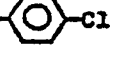


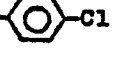
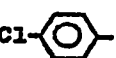

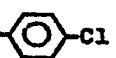
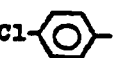

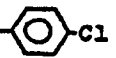
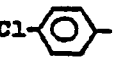

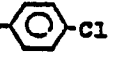
4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-(tetrazol-1-yl)-methyl]-sulfid und 4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-(tetrazol-2-yl)-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 15)

Zu einer Mischung von 26,1 g Tetrazol und 102 g 4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-chlormethyl]-sulfid in 3,5 l Toluol tropft man bei Raumtemperatur 37,4 g Triäthylamin unter Rühren zu. Die Mischung wird danach 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom Unlöslichen ab, wäscht das Filtrat mit Wasser und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein fester Rückstand, aus dem nach Zusatz von 50 ml Diisopropyläther 74,7 g (67 %) gelbstichige Kristalle vom Schmp.  $104-106^\circ\text{C}$  isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,7-7,6$  ppm (m, 9H), 8,4 und 8,9 (zwei s, zus. 2H).







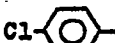
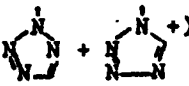

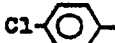
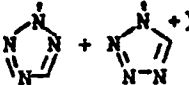

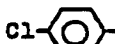
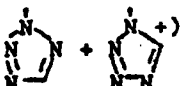







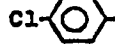


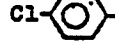




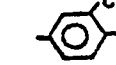


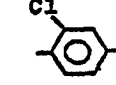
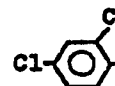

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I seien in folgender Tabelle 1 genannt:

Tabelle 1

verb. ++)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5		H		0		132-134
2	H <sub>3</sub> C-	H		0		IR(Film): 1495, 1470, 1270, 1192, 1131, 1088, 1007, 817, 666 cm <sup>-1</sup> .
10		H		0	-CH <sub>2</sub> - 	IR(Film): 3060, 3020, 1492, 1450, 1271, 1190, 1131, 1008, 695, 677, 658 cm <sup>-1</sup> .
15		H		0		98
5		H		1		131-139 <sup>+</sup> )
6		H		2		215
20		H		0		88
8		H	 · (COOH) <sub>2</sub>	0		85-27
9		H		0		62-64
25		H		1		116-118 <sup>+</sup> )
11		H		2		147-150
30		H		0		136-138

<sup>+</sup>) Diastereomergemisch der Sulfoxide

<sup>++</sup>) Die Strukturen aller aufgeführten Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	13		H		1	 147 <sup>+</sup> )
	14		H		2	 204
	15		H		0	 104-106
10	16		H		1	 110-112 <sup>++</sup> )
	17		H		2	 123-125
	18		H		0	 170
15	19		H		1	 147-149 <sup>++</sup> )
	20		H		1	 154-155 <sup>+++</sup> )
	21		H		2	 245
20	22		H		0	 102
	23		H		0	 135-137
	24		H		0	tert.-Butyl

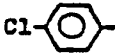

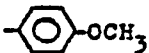


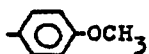


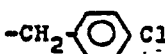


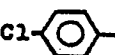



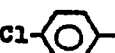









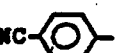

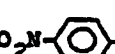

IR(Film):  
 2950, 1581,  
 1460, 1362,  
 1212, 1152,  
 1096, 1064,  
 1043, 844,  
 787, 657cm<sup>-1</sup>

30

<sup>+</sup>) Gemisch von Tetrazolisomeren  
<sup>++</sup>) Diastereomergemisch der Sulfoxide

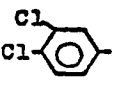
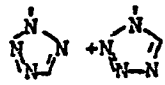
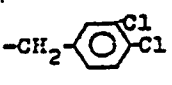
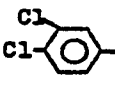
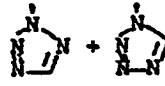
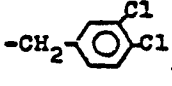
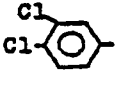
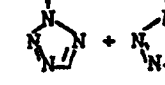
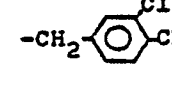
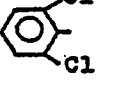

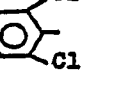
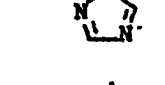
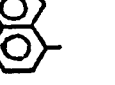

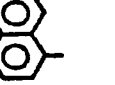

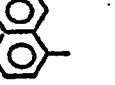

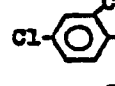
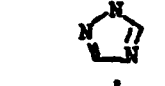
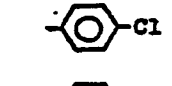
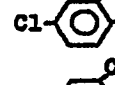
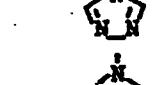

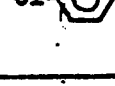


<sup>+++</sup>) Stärker polares Sulfoxid, durch Kristallisation abgetrennt  
 aus dem Diastereomergemisch Nr. 19

35

	Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	25		H		0		116
	26		H		2		198
	27		H		0		57-58
10	28		H		0	Xthyl	IR(Film): 2965, 2925, 1490, 1271, 1131, 1088, 1010, 675cm <sup>-1</sup>
	29		H		0	n-Butyl	IR(Film): 2945, 2920, 1486, 1268, 1127, 1084, 1007, 671cm <sup>-1</sup>
15	30		H		0	tert.-Butyl	95
	31		H		1	tert.-Butyl	125-128 <sup>+</sup> )
20	32		H		2	tert.-Butyl	150
	33		H		0	Allyl	IR(Film): 3054, 1489, 1403, 1270, 1130, 1087, 1007, 672 cm <sup>-1</sup>
25	34		H		0	tert.-Butyl	77-78
	35		H		0	tert.-Butyl	102-104
30	36		H		0	tert.-Butyl	73-75
	37		H		0	tert.-Butyl	76-78

+) Diastereomerengemisch

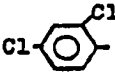

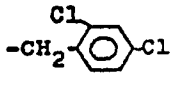
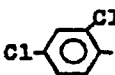

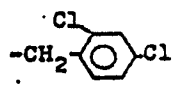
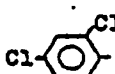

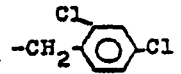
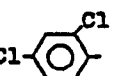

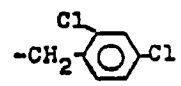
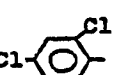

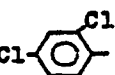

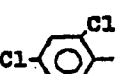


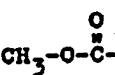






**+ ) Diastereomerengemisch**

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5 50		H		0		82-84
51		H		1		104-110 <sup>*)</sup>
10 52		H		2		100-105
53		H		0	tert.-Butyl	97-98
54		H		0	tert.-Butyl	110-112
15 55		H		0	tert.-Butyl	112-115
56		H		1	tert.-Butyl	122-127 <sup>*)</sup>
20 57		H		2	tert.-Butyl	180-183
58		H		0		128
25 59		H		0		148-150
60		H		0		105



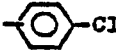









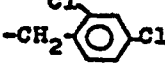

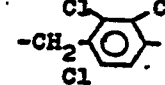
30

\*) Diastereomerengemisch

35

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	61		H		0	 120-125
	62		H		1	 125-131 <sup>*)</sup>
	63		H		2	 163-165
10	64		H		0	 132-133
	65		H		0	tert.-Butyl 95-97
15	66		H		0	-CH <sub>3</sub> 66-88
	67		H		0	 95-97
	68		H		0	 IR (Film) cm <sup>-1</sup> 2950, 1748, 1494, 1433, 1260, 1196, 1128, 994, 746, 689, 672
20	69	n-Hexyl	H		0	 IR (Film): 2945, 2920, 2850, 1496, 1471, 1270, 1132, 1089, 1008, 818, 674 cm <sup>-1</sup>
	70	n-Butyl	H		0	 IR (Film): 2950, 2920, 1496, 1472, 1270, 1132, 1089, 1008, 818, 672 cm <sup>-1</sup>



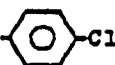
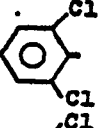

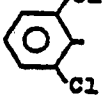




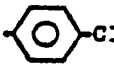

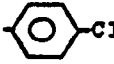


30 <sup>\*)</sup> Diastereomerenmischung

	Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	71	n-Butyl	H		2	n-Pentyl	69-71
	72	H <sub>3</sub> C-	H <sub>3</sub> C-		0	 -Cl	76-79
10	73		H		0	 -Cl	IR(Film): 2955, 1494, 1471, 1279, 1130, 1050, 1007, 815, 673 cm <sup>-1</sup>
	74	Et	H		0	n-Propyl	IR(Film): 2960, 2925, 1495, 1270, 1192, 1133, 1003, 817, 675 cm <sup>-1</sup>
15	75	n-Butyl	H		0	n-Pentyl	IR(Film): 2955, 2925, 2860, 1496, 1460, 1271, 1190, 1133, 1008, 677 cm <sup>-1</sup>
20	76	n-Pentyl	H		0	n-Hexyl	IR(Film): 2955, 2925, 2860, 1497, 1460, 1272, 1192, 1135, 1012, 678 cm <sup>-1</sup>
	77	H-	H		0	-CH <sub>2</sub> -  -Br	46-49
25	78	H-	H		0	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	68-70
	79	H-	H		0	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	60-63

30

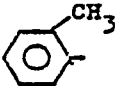

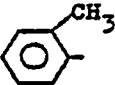


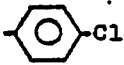
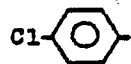






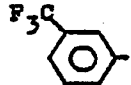

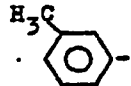









35

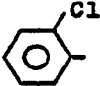

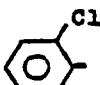

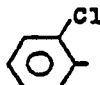


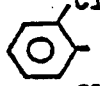


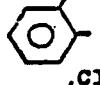


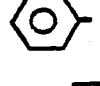


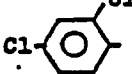



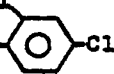

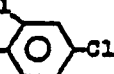

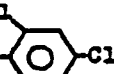
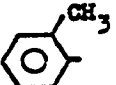








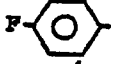

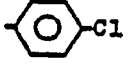
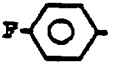

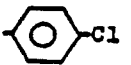


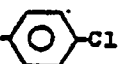


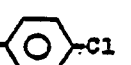
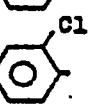

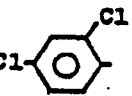

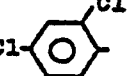





	Verbin- dung Nr. +)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	80		H		0		100-103
10	81		H		1	tert.-Butyl	115-116 <sup>+</sup> )
	82		H		2	tert.-Butyl	164-165
15	83	n-Butyl	H		0	tert.-Butyl	IR(Film): 2958, 1495, 1459, 1364, 1272, 1190, 1158, 1134, 1010, 677 cm <sup>-1</sup>
	84	i-Butyl	H		0	tert.-Butyl	IR(Film): 2952, 2862, 1494, 1457, 1364, 1270, 1189, 1157, 1132, 1007, 675 cm <sup>-1</sup>
25	85	i-Butyl	H		0		45-46
	86	i-Butyl	H		1		110-112
	87	i-Butyl	H		2		140-141

30

35

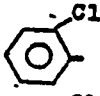

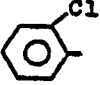



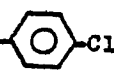
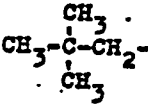

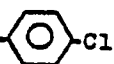
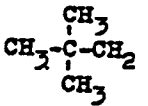




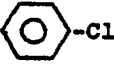
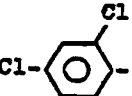

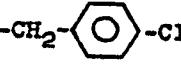
	Verbin- dung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	88		H		0	tert.-Butyl	98-101
	89		H		0	tert.-Butyl	93-95
	90	3-Heptyl	H		0		IR(Film): 2954, 2922, 1472, 1269, 1131, 1088, 1008, 819, 673 cm <sup>-1</sup>
10	91		H		0	3-Methyl- butyl	IR(Film): 2962, 1489, 1271, 1130, 1088, 1012, 676 cm <sup>-1</sup>
	92		H		0		105-107
	93		H		0	tert.-Butyl	106-108
20	94		H		0	tert.-Butyl	40-43
	95		H		0	tert.-Butyl	85-87
	96		H		0	tert.-Butyl	110-112
25	97		H		0	tert.-Butyl	94-95
	98		H		0	Ethyl	59-61
	99		H		2	Ethyl	103-104

	Verbin- dung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	100		H		0	n-Butyl	IR(Film): 2958, 2928, 1494, 1274, 1132, 1008, 748, 678 cm <sup>-1</sup>
	101		H		0	n-Hexyl	IR(Film): 2955, 2923, 1491, 1271, 1129, 1007, 744, 675 cm <sup>-1</sup>
10	102		H		0	-CH <sub>2</sub> - 	96-98
	103		H		2	-CH <sub>2</sub> - 	130-133
15	104		H		0	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 	58-61
	105		H		2	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 	129-130
20	106		H		0		108-110
	107	H	H		0		84-87
	108	H	H		1		152-155
25	109	H	H		2		
	110		H	 · HCl	0	tert.-Butyl	168-170
30	111		H	 · HCl	0	n-Butyl	136-139

	Verbin- dung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	112		H	 · HCl	0	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 	145-155
	113		H		0		90-92
10	114		H		0		119-120
	115		H		0		69-71
	116		H		0		134-136
15	117		H		0	tert.-Butyl	IR(Film): 3098, 2950, 1463, 1211, 1158, 1002, 1040, 739, 657 cm <sup>-1</sup>
20	118		H		2	tert.-Butyl	940
	119		H		2	tert.-Butyl	153-156
	120		H		2	tert.-Butyl	143-145
25	121		H		2	tert.-Butyl	160-162

30

35

	Verbin- dung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Az (Salz)	n	R <sup>3</sup>	Schmp. (°C)
5	122		H		2	tert.-Butyl	113-116
	123		H		2		155-158
10	124	3-Heptyl	H		0		IR(Film): 2956, 2922, 1472, 1468, 1168, 1090, 1009, 817, 647 cm <sup>-1</sup>
	125		H		0		83-86
15	126		H		0		47 - 51
	127		H		0		89 - 90
20	128		H		0		IR(Film): 3103, 1586, 1468, 1378, 1217, 1090, 1067, 1048, 1012, 825, 659 cm <sup>-1</sup>

25

30

35

Die neuen  $\alpha$ -Azolylsulfide,  $\alpha$ -Azolyl-sulfoxide und  $\alpha$ -Azolyl-sulfone und ihre Salze zeigen eine erheblich breitere fungizide Wirkung und eine überlegene Pflanzenverträglichkeit als das bekannte 1-[2,4-Dichlorphenyl- $\beta$ -allyläthyläther]-imidazol. Die neuen Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze, z.B. Hydrochloride, Oxalate oder Nitrate verwendet werden.

Von großem Interesse sind die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel bei Pilzerkrankungen an verschiedenen Kulturpflanzen, z.B. bei

Ustilago scitaminea	(Zuckerrohrbrand)
Hemileia vastatrix	(Kaffeerost)
Uromyces fabae bzw. appendiculatus	(Bohnenrost)
15 Puccinia Arten	(Getreiderost)
Erysiphe graminis	(Getreidemehltau)
Botrytis cinerea an Rebe, Erdbeeren,	
Uncinula necator,	
Sphaerotheca fuliginea,	
20 Erysiphe cichoracearum,	
Podosphaera leucotricha.	

Unter Kulturpflanzen verstehen wir in diesem Zusammenhang insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Apfelbaum, Gurken, Bohnen, Kaffee, Zuckerrohr, Weinrebe, Erdbeeren sowie Zierpflanzen im Gartenbau.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind systemisch wirksam. Die systemische Wirksamkeit dieser Mittel ist von besonderem Interesse im Zusammenhang mit der Bekämpfung von inneren Pflanzenkrankheiten, z.B. Getreiderost, Getreidemehltau.

Die erfindungsgemäßen Mittel können gleichzeitig das Wachstum von zwei oder mehr der genannten Pilze unterdrücken und

besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Die zur Bekämpfung der phytopathogenen Pilze erforderlichen Aufwandmengen liegen zwischen 0,05 und 2 kg Wirkstoff/ha Kulturfläche.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel, wie
- 10 Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Äthanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 15
- 20
- 25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %. Die Formulierungen bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten oder Granulate, werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.
- 30

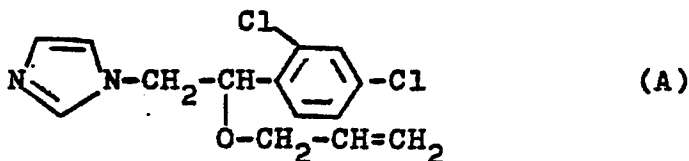
- Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt werden. Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Manganäthylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-äthylendiamin-bis-dithiocarbamat, Zinkäthylenbisdithiocarbamat, Tetramethylthiuramidsulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-äthylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid, Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zinn-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid.
- Nitrophenolderivat, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
- heterocyclische Strukturen, wie N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid, 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat,



- 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4  
-triazol,  
5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol  
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon,  
5 2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,  
1-Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,  
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,  
2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,  
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolol,  
10 Pyridin-2-thiol-1-oxid,  
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-di-  
oxid,  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,  
15 2-(Furyl-(2))-benzimidazol,  
Piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichlor-äthyl)-formamid,  
2-Thiazolyl-(4))-benzimidazol,  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,  
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,  
20 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,  
  
und verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat,  
25 3-(2-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl)-glutar-  
imid,  
Hexachlorbenzol,  
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-  
säurediamid,  
30 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,  
2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-cyclohexylamid,  
2-Methyl-benzoesäure-anilid,  
2-Jod-benzoesäure-anilid,  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan,  
35 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,

- 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,  
 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,  
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,  
 p-Dimethylaminobenzol-diazinatriumsulfonat,  
 5 1-Chlor-2-nitrol-propan,  
 Polychlornitrobenzole, wie Pentachlornitrobenzol, Methyliso-  
 cyanat,  
 fungizide Antibiotika, wie Griseofulvin oder Kausgamycin,  
 Tetrafluordichloraceton, 1-Phenylthiosemicarbazid, Bordeaux-  
 10 Mischung, nickelhaltige Verbindungen und Schwefel.

Für die folgenden Versuche, die die fungizide Wirksamkeit  
 der erfindungsgemäßen Verbindungen belegen, wurde zu Ver-  
 gleichszwecken der folgende bekannte Wirkstoff verwendet



bekannt aus DT-OS 20 63 857

#### Beispiel 14

##### Gerstenmehltau

- 25 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der  
 Sorte "Firlbecks Union" werden mit wässrigen Emulsionen aus  
 80 % (Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und  
 nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen)  
 des Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) be-  
 30 stäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Ge-  
 wächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis  
 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen  
 wird das Ausmaß der Mehлтаupilzentwicklung ermittelt.

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit ...%iger Wirkstoffbrühe	
	0,05	0,025
5		
	4	2
	6	0
	9	0
10	10	0
	12	0
	14	0
	15	0
	18	0
15	21	0
	25	0
	26	0
	27	0
	30	0
20	31	0
	40	2
	41	0
	48	0
	50	0
25	54	0
	59	0
	64	0
	65	0
	7	0
30	80	0
	85	0
	90	0
	92	0

Wirkstoff		Befall der Blätter nach Spritzungen mit ...%iger Wirkstoffbrühe	
		0,05	0,025
5	94	0	0
	104	0	0
	113	0	0
	114	0	0
	115	0	0
10	116	0	0
	125	0	0
	126	0	0
	127	0	0
	128	0	0
15	Kontrolle (unbehandelt) 5		

Beispiel 15

## Weizenmehltau

20

Entsprechend wie in Beispiel 9 beschrieben, werden Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" behandelt und mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) infiziert und im übrigen wie in Beispiel 9 behandelt.

25

30

35

Wirkstoff		Befall der Blätter nach Spritzungen mit ...%iger Wirkstoffbrühe	
		0,05	0,025
5	4	0	2
	30	0	0
	40	0	2
	80	0	0
	85	0	0
10	90	0	0
	92	0	0
	94	0	0
	104	0	0
	113	0	0
15	114	0	0
	115	0	0
	116	0	0
	125	0	0
	126	0	0
20	127	0	1
	128	0	2
	A	1	3
Kontrolle (unbehandelt)		5	

25 Beispiel 16  
Weizenbraunrost

30 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der  
Sorte "Jubilar" werden 24 Stunden vor der Spritzung künst-  
lich mit Sporen des Weizenbraunrostes (*Puccinia recondita*)  
infiziert und bei 20 bis 25°C in einer wasserdampfgesättig-  
ten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit  
wässrigen Emulsionen aus 80% (Gewichtsprozent) Wirkstoff und  
20% Emulgiermittel besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritz-  
35 belages werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei:

Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung ermittelt.

5 Wirkstoff		Befall der Blätter nach Spritzungen mit 0,05-%iger Wirkstoffbrühe	
10	4		2
	12		0
	27		0
	30		0
	7		0
15	80		0
	85		0
	90		0
	92		0
	104		0
20	113		0
	114		0
	116		0
	125		0
	126		0
25	127		0
	A		3
	Kontrolle (unbehandelt)	5	

#### Beispiel 17

Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel 18

20 Gewichtsteile der Verbindung 2 werden in einer Mischung  
gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen  
5 des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1  
Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz  
der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anla-  
gerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl  
besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in  
10 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dis-  
persion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 19

15 20 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden in einer Mischung  
gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichts-  
teilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduk-  
tes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Ge-  
wichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylen-  
20 oxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines  
Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser er-  
hält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent  
des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 20

20 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden in einer Mischung  
gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichts-  
teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C  
30 und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol  
Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und  
feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Was-  
ser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichts-  
prozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 21

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 2 werden mit 3 Gewichts-  
teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfon-  
5 säure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Lignin-  
sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen  
pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer  
Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mi-  
schung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine  
10 Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs ent-  
hält.

Beispiel 22

15 3 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden mit 97 Gewichts-  
teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf die-  
se Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirk-  
stoffs enthält.

20 Beispiel 23

30 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden mit einer Mischung  
aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und  
8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses  
25 Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält  
auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter  
Haftfähigkeit.

Beispiel 24

30 40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 1 werden mit 10 Teilen Na-  
triumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kon-  
densats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig ver-  
mischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch  
35



Verdünnen mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

5 Beispiel 25

20 Teile des Wirkstoffs 2 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykoläther, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.  $\int_{w_f}$

15

20

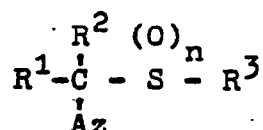
25

30

35

Patentansprüche1.  $\alpha$ -Azolylsulfide und deren Derivate der Formel

5



in der

10

$R^1$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

$R^2$  Wasserstoff oder Alkyl,

$R^3$  Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

15

Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl und

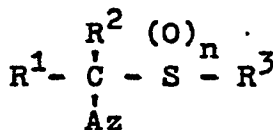
n 0, 1 oder 2 bedeuten

20

sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

2. Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend einen  $\alpha$ -Azolylsulfid oder deren Derivat der Formel

25



in der

30

$R^1$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

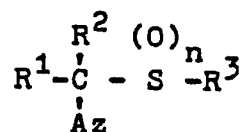
$R^2$  Wasserstoff oder Alkyl,

$R^3$  Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

35

- Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl,  
1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder  
Tetrazol-2-yl  
und  
n 0, 1 oder 2 bedeuten  
sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

3. Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend einen  
festen oder flüssigen Trägerstoff und ein  $\alpha$ -Azolyl-  
sulfid oder deren Derivat der Formel



in der

$\text{R}^1$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

$\text{R}^2$  Wasserstoff oder Alkyl,

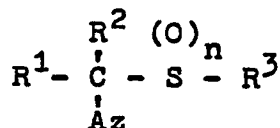
$\text{R}^3$  Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl

und

n 0, 1 oder 2 bedeuten  
sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

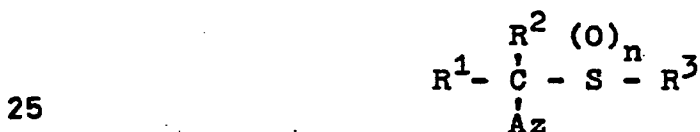
4. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem  $\alpha$ -Azolylsulfid oder deren Derivate der Formel



in der

- 5  $\text{R}^1$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
 $\text{R}^2$  Wasserstoff oder Alkyl,  
 $\text{R}^3$  Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,  
 10 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl  
 und  
 15 n 0, 1 oder 2 bedeuten sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Boden oder die Pflanzen behandelt mit einem  $\alpha$ -Azolylsulfid oder deren Derivat der Formel

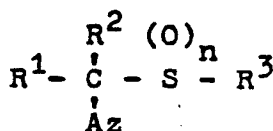


in der

- $\text{R}^1$  Wasserstoff, (Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
 30  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder Alkyl,  
 $\text{R}^3$  Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,  
 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder  
 35 Tetrazol-2-yl

und  
 n 0, 1 oder 2 bedeuten  
 sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines  $\alpha$ -Azolylsulfids oder  
 deren Derivat der Formel



in der

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy-carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

R<sup>3</sup> Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

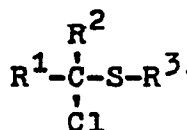
Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl

und

n 0, 1 oder 2 bedeuten

sowie deren Salze oder Metallkomplexe,

dadurch gekennzeichnet, daß man  $\alpha$ -Chlorsulfide der Formel



in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, mit Azolen H-Az, in denen Az die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels um-

35

setzt und die so erhaltenen  $\alpha$ -Azolylsulfide gegebenenfalls mit Säure in ihre Salze oder gegebenenfalls mit Metallsalzen in ihre Metallkomplexe oder gegebenenfalls mit geeigneten Oxidationsmitteln in die  $\alpha$ -Azolylsulfoxide oder in die  $\alpha$ -Azolylsulfone überführt.

7.  $\alpha$ -Azolylsulfid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

10 Tertiär-butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-methyl]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.

15 4-Chlorphenyl-[(2-Chlorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid.

20 4-Chlorphenyl-[(4-fluorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[(4-Fluorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid.

25 4-Chlorphenyl-[(phenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[(phenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid.

30 2-Phenyläthyl-[(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.

35 Tertiär-butyl-[(3-trifluormethylphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.

- 4-Chlorphenyl-[(2-fluorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.
- 5 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-ethylhexyl]  
-sulfid.
- 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-methylbutyl]  
-sulfid.
- 10 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-methylpropyl]  
-sulfid.
- 4-Chlorphenyl-[(4-chlorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]  
-sulfid.
- 15 Tertiär-butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.
- 20 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethyl-  
butyl]-sulfid.
- 4-Chlorphenyl-[1-(imidazol-1-yl)-3,3-dimethylbutyl]  
-sulfid.
- 25 Tertiär-butyl-[(2-cyanphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.
- Tertiär-butyl-[(2-methylphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.
- 30 Tertiär-butyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butyl]-sulfid.
- Tertiär-butyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-methylbutyl]  
-sulfid.

8. Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend einen  $\alpha$ -Azolylsulfid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

5 Tertiär-butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.

10 4-Chlorphenyl-[(2-chlorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]  
-sulfid.

15 4-Chlorphenyl-[(4-fluorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[(4-fluorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]  
-sulfid.

20 4-Chlorphenyl-[(phenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]  
-sulfid.

4-Chlorphenyl-[(phenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid.

25 2-Phenyläthyl-[(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.

Tertiär-butyl-[(3-trifluormethylphenyl)-1,2,4-triazol-  
-1-yl-methyl]-sulfid.

30 4-Chlorphenyl-[(2-fluorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-  
-methyl]-sulfid.

35 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-ethylhexyl]  
-sulfid.



- 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-methylbutyl]-sulfid.
- 5 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-methylpropyl]-sulfid.
- 4-Chlorphenyl-[(4-chlorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid.
- 10 Tertiär-butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.
- 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutyl]-sulfid.
- 15 4-Chlorphenyl-[1-(imidazol-1-yl)-3,3-dimethylbutyl]-sulfid.
- 20 Tertiär-butyl-[(2-cyanphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.
- Tertiär-butyl-[(2-methylphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid.
- 25 Tertiär-butyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butyl]-sulfid.
- Tertiär-butyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-methylbutyl]-sulfid.

30

35